

# Nanoszerkezetű, transzparens bevonatok előállítása kolloidkémiai módszerekkel

KÓCS Lenke<sup>a</sup>, ZÁMBÓ Dániel<sup>b</sup>, ALBERT Emőke<sup>a</sup>, BASA Péter<sup>c</sup>, SÁFRÁN György<sup>d</sup> és HÓRVÖLGYI Zoltán<sup>a,1\*</sup>

<sup>a</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Kolloidkémia Csoport, Budafoki út 6-8., 1111 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, Fotonika Laboratórium, Konkoly Thege Miklós út 29/33., 1121 Budapest, Magyarország

<sup>c</sup>Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt., Prielle Kornélia utca 2., 1117 Budapest, Magyarország

<sup>d</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, Vékonyréteg-fizikai Osztály, Konkoly Thege Miklós út 29-33., 1121 Budapest Magyarország

## 1. Bevezetés

Napjainkban számos alkalmazási területen egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a funkcionális bevonatok. A bevonatok számos új és értékes tulajdonságot (fényáteresztést növelő), elektromos vezető, katalitikus, stb.) biztosítanak a szilárd hordozónak, amellyel, hogy annak előnyös tulajdonságai (pl. mechanikai) is megmaradnak.<sup>1</sup> Amennyiben a bevonatok előállításához kolloidkémia módszereket használunk, a bevonatokat kolloid részecskék építik fel, így azok nanoszerkezetűek lesznek. Az igen vékony (jellemzően 10-1000 nm vastag), kolloidszerkezetű bevonatok lehetnek szerves és szervetlen anyagúak (pl. fém-oxidok) is.

A látható fényt áteresztő bevonatok különösen nagy gyakorlati jelentőségűek. Felhasználhatók a fény csapdázására (fotovoltaikus eszközökben), a fényáteresztés növelésére (antireflexiós hatás elérése céljából), fotokatalitikus, vízlepergető<sup>2</sup> vagy antibakteriális hatás<sup>3</sup> elérésére, mindazokban az alkalmazásokban, amelyekben a fényáteresztés biztosítása is fontos. A multifunkcionális bevonatok egyszerre több előnyös tulajdonságot is mutatnak. Erre példa a megnövelt fényáteresztés és az elektromos vezetőképesség összekapcsolása: ezek a rétegek napelemekben nyerhetnek alkalmazást.<sup>4</sup>

Nanoszerkezetű (kolloid) bevonatok fényáteresztést növelő hatása a fény interferenciájának köszönhető. A vékonyréteg optika elmélete szerint, ha a besugárzó fény a bevonattal ellátott, transzparens hordozón abszorpció és szóródás nélkül halad át, akkor a fényáteresztést a bevonat törésmutatója és vastagsága szabja meg. A maximális fényáteresztés feltételét (valamely hullámhosszon) az 1. egyenlet adja meg.<sup>5</sup>

$$n_{\text{bevonat}} = \sqrt{n_{\text{hordozó}} \cdot n_{\text{közeg}}} \quad (1)$$

A bevonat törésmutatója ( $n_{\text{bevonat}}$ ) megegyezik a hordozó ( $n_{\text{hordozó}}$ ) és a beágyazó közeg (pl. levegő) törésmutatójának ( $n_{\text{közeg}}$ ) geometriai közepével. A maximális fényáteresztésnek megfelelő hullámhossz ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a bevonat

vastagságától ( $d$ ) és törésmutatójától függ (az elsőrendű maximumra felírt összefüggés szerint):

$$4dn_{\text{bevonat}} = \lambda_{\text{max}} \quad (2)$$

Üveghordozó (törésmutató = 1,52) esetén a fényáteresztés szempontjából optimális bevonat törésmutatója 1,24 ( $n_{\text{levegő}} = 1$ ). Amennyiben a bevonat anyagának tömbi törésmutatója ennél nagyobb (pl. amorf  $\text{SiO}_2$ , amelynek törésmutatója 1,45) akkor 100%-os fényáteresztés csak a tömbi anyag törésmutatójának csökkentésével, azaz pl. nagyon vékony (néhány nm-es), levegővel töltött, bevonatbeli pórusok kialakításával érhető el. Az effektív közeg közelítés szerint ugyanis egy keverékanyag törésmutatója kifejezhető a komponensek tömbi törésmutatóinak nemlineáris kombinációjával. Feltéve, hogy a komponensek keveredése egyenletes, és a diszperzitásfok nagy, azaz a diszpergált részecskék mérete jelentősen kisebb a látható fény hullámhosszánál.<sup>6</sup>

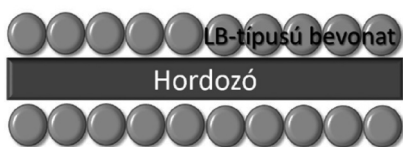
Nanostrukturált halmazok előállítására alapvetően két fő módszercsalád ismert: nanofizikai („top-down”) és nanokémiai („bottom-up”).<sup>7</sup> A nanofizikai módszerek alkalmazása esetén a makroszkopikus méretű fázisok dezintegrálásával, például vákuumpárolgatással hozzák létre a bevonatot. Ezzel ellentétben nanokémiai (kolloidkémiai) módszerekkel atomi-kismolekulás szintről építkezve, általában önszerveződéssel jön létre a kívánt szerkezetű halmaz. A módszer kiválasztásánál fontos szempont lehet a technikai pontosság és a költségek. A nanokémiai eljárások kellően precízek és meglehetősen olcsók. A nanokémiai eljárások közül a kolloid szerkezetű, fényáteresztő bevonatok kialakítását lehetővé tevő szol-gél és Langmuir–Blodgett-típusú eljárásokkal foglalkozunk a továbbiakban.

### 1.1. Langmuir–Blodgett (LB)-típusú technika

LB-típusú bevonatokat filmmérlegben állítanak elő. Szilárd halmazállapotú mikrofázisokat Langmuir-kádiban levő vízfelszínre terítenek, majd a részecskék kétdimenziós

\*<sup>1</sup> Tel.: +36-1-463-1111/5772; fax: +36-1-463-3767; e-mail: zhorvolgyi@mail.bme.hu

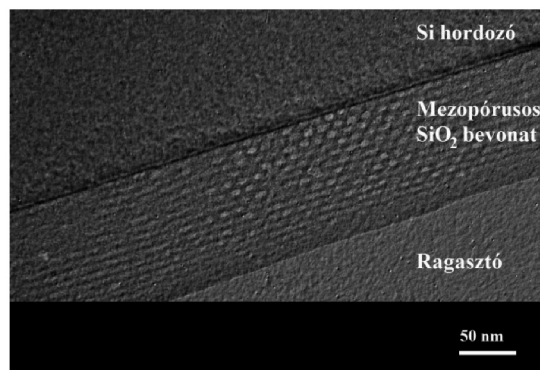
komprimálását követően szilárd hordozóra „tapasztanak át” a terítést megelőzően a folyadékfelszínbe merített lemez függőleges kihúzása révén. A tapasztalatok szerint<sup>8</sup> a részecskék egyrétegű, tömör illeszkedésű filmje hozható létre szilárd hordozókon, az eljárás ismétlésével pedig többrétegű LB-típusú bevonatok is kialakíthatók a hordozó mindkét oldalán (1. ábra). Az LB-eljárás során a bevonat vastagsága az építőkövek, azaz az egyedi részecskék méretének tervezésével szabályozható.



1. Ábra. Szilárd hordozó mindkét oldalán kialakított, monorétegű LB-típusú bevonat sematikus ábrája.

## 1.2. Szol-gél (SG) eljárás

Ennek az eljárásnak első lépése során fémsó vagy fém-alkoxidok oldatából – általában környezeti hőmérsékleten – hidrolízissel és polikondenzációval prekursor szol jön létre. Ezeket a folyamatokat savas vagy bázikus katalízissel gyorsítják. A prekursor szolban levő kolloidrészecskék lehetnek mikrofázisok vagy szervesetlen anyagú lineáris polimerek (pl. polysziloxánok) vagy azok keveréke. Ez a hidrolízis és polikondenzációs folyamatok savas vagy bázikus katalízisével befolyásolható. Szilícium tartalmú prekursor vegyületek savas katalízise esetén pl. polysziloxán láncok, míg bázikus katalízist alkalmazva mikrofázisok keletkeznek<sup>9</sup>. A rétegeképítés során a diszperziós közeg párolog, a szol betöményedik, ami a bevonat gélesedéséhez vezet (liogél bevonat kialakulása). Az utolsó lépés a kondicionálás, amely általában nem túl nagy hőmérsékleten (400-500 °C) való hőkezelést jelent. Ennek időtartama általában 30-60 perc. A kondicionálás alatt elpárolog a felesleges folyadék, további kémiai folyamatok játszódnak le, a szerkezet stabilizálódik és kialakul egy háromdimenziós, folytonos oxid-térháló (xerogél bevonat), mely a tapasztalatok szerint jól tapad a felületen. A rétegeképítést gyakran mártásos technikával valósítják meg. Ekkor a szilárd hordozót a prekursor szolba merítik, majd egyenletes sebességgel kihúzzák. A módszer nagy előnye, hogy a rétegvastagság a kihúzási sebességgel befolyásolható<sup>10</sup>. A mikrofázisokat tartalmazó prekursor szolokból általában üreges szerkezetű (mezopórusos) bevonatok alakíthatók ki. Kutatócsoportunk a mezopórusos SiO<sub>2</sub>-bevonatokat micellaképző anyagokkal (cetiltrimetilammónium-bromid, triblokk kopolimerek), azaz templátokkal alakítja ki<sup>11</sup>. A prekursor szolban feloldott amfifil anyagok a mártásos rétegeképzési eljárás során micellákat képeznek. A bevonatból való eltávolításuk (hőkezelés 410–480 °C-on, vagy oldószeres extrahálás) révén alakulnak ki a megfelelő méretű, nyitott pórusok, mely számos eljárással igazolható<sup>11-13</sup>. A 2. ábrán szilícium hordozón kialakított mezopórusos szilikabevonat keresztmetszeti képe látható.



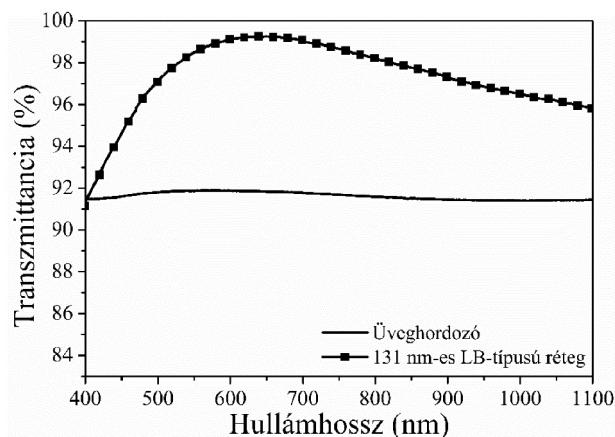
2. Ábra. Szilíciumhordozón mártásos technikával kialakított, mezopórusos szol-gél bevonat nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) készült keresztmetszeti képe. A felvétel periodikus, rendezett pórusszerkezetről ad bizonyóságot.

## 2. Eredmények

A következőkben a fényáteresztést növelő bevonatok fejlesztésében elért néhány fontosabb eredményünket mutatjuk be.

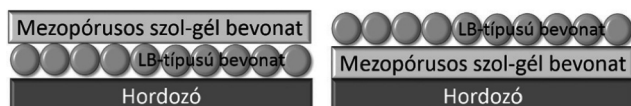
### 2.1. Szilikarészecskék LB-típusú bevonatai üveghordozón

Az LB-technika tervezhető morfológiájú vékonyrétegek kialakítására alkalmas. A bevonat vastagságát a kiválasztott, ismert méretű szilikarészecske szabja meg. LB-eljárással a szilárd hordozó mindkét oldalán azonos elrendezésű bevonat képződik (1. ábra). Szilikarészecskékből felépülő bevonataink üveghordozó felületén számottevő mértékben javítják a fényáteresztést (3. ábra). A 131 nm-es LB-típusú szilikaréteg maximális fényáteresztése 634 nm-es hullámhossznál található, melynek értéke 99,25%.



3. Ábra. Egy 131 nm-es gömb alakú szilikarészecskékből felépülő LB-típusú bevonat és az üveghordozó transzmittancia spektruma.

Az LB-típusú rétegek hátránya, hogy mechanikai stabilitásuk gyenge. A szol-gél bevonatok és a Langmuir-Blodgett-rétegek kombinációjából felépülő kettősrétegek (4. ábra) érdekes és új modellanyagok lehetnek. A két eljárás kombinációjával javítható az LB-részecskék tapadása, valamint növelhető a minták fényáteresztése<sup>14</sup>.



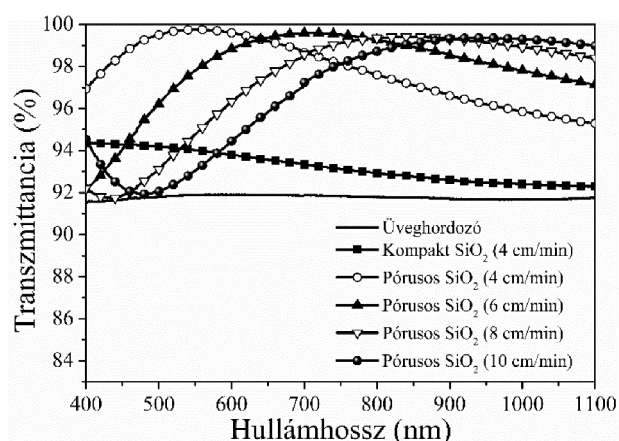
4. Ábra. Szol-gél és LB-típusú eljárás egymást követő alkalmazásával kialakított kettősrétegek szilárd hordozón.

## 2.2. Kompakt és pórusos szol-gél bevonatok kialakítása szilárd hordozókon mártásos technikával

A „kompakt” (továbbiakban: kompakt) elnevezés arra utal, hogy a prekursor szol a kiindulási prekursor vegyületeken és a katalizátoron kívül más adalékanyagot, például micellás templátot nem tartalmaz. A végeredmény egy tömör szerkezetű (legfeljebb mikropórusos), azaz kompakt szol-gél bevonat. A bevonatok fényáteresztésének növelése üveghordozón, polimer- és fémfelületeken egyaránt előnyös lehet.

### 2.2.1. Kompakt és pórusos szol-gél bevonatok üveghordozón

Üveghordozón kialakíthatunk kompakt és pórusos szilika szol-gél bevonatokat is. Mezopórusos szilika szol-gél bevonatok, melyekben a pórusméret kisebb, mint 10 nm, nagymértékben megnövelik üveghordozók fényáteresztését a látható hullámhossztartományban. A 4. ábrán mártásos technikával üveghordozón előállított (kompakt és pórusos) szilikabevonatok transzmittancia spektrumait tüntettük fel. Látható, hogy az antireflexiós tulajdonságot a kompakt szilikabevonatok önmagában nem biztosítja, a maximális fényáteresztés a vizsgált hullámhossztartományban 480 nm-nél van és csak 94,35%. Ezzel ellentétben, Pluronic-típusú felületaktív anyag alkalmazásával a fényáteresztés jelentősen megnő, maximális értéke 99-100% (5. ábra).



5. Ábra. Mártásos technikával üveghordozón előállított (kompakt és pórusos) szilikabevonatok transzmittancia spektrumai. A pórusokat Pluronic típusú triblokk kopolimerekkel alakítottuk ki. Feltüntetjük az egyes bevonatok előállítása során alkalmazott réteghúzási sebességértékeket is.

A (2)-es összefüggés szerint a bevonatok maximális fényáteresztése (a törésmutató adott értékénél) a rétegvastagság változtatásával hangolható. A réteghúzási sebesség növelésével a rétegvastagság nő, a fényáteresztés maximuma pedig jobbra tolódik (5. ábra). A réteghúzási sebességgel tehát szabályozni tudjuk, hogy a bevonat mely hullámhossztartományban biztosítson nagyobb fényáteresztést. Az 5. ábrán feltüntetett minták transzmittancia-spektrumainak vékonyrétegoptikai elemzése révén kiszámítottuk a bevonatok vastagságát, törésmutatóját és porozitását. Az eredményeket az 1. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy a mezopórusos szilikabevonatok vastagsága – a várakozásnak megfelelően – a kihúzási sebességgel arányosan növekszik. A törésmutatóértékek (1,27 - 1,29) jelentősen kisebbek, mint a kompakt bevonatra jellemző érték (1,45), és megközelítik a maximális fényáteresztést biztosító elméleti értéket (1,24, l. az 1-es összefüggést).

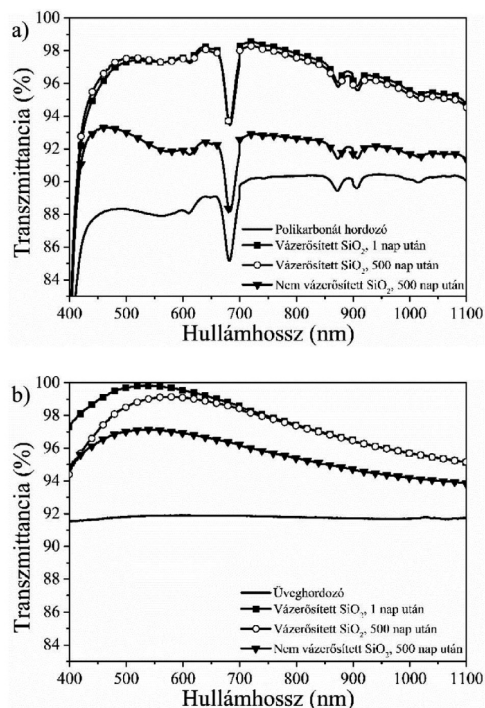
Réteghúzási sebesség	n/632,8 nm-nél (-)	d (nm)	P (%)
4 cm/min (kompakt bevonat)	1,472	92	-
4 cm/min	1,275	114	35,8
6 cm/min	1,293	139	31,9
8 cm/min	1,296	161	31,3
10 cm/min	1,295	187	31,5

1. Táblázat. A 4. ábrán feltüntetett minták vékonyrétegoptikai analízissel meghatározott rétegvastagság (d), törésmutató (n) és porozitás (P) értékei a réteghúzási sebesség különböző értékeinél. A bevonatokat üveghordozón alakítottuk ki.

### 2.2.2. Időtállóság és maximális fényáteresztés elérése polikarbonát-hordozón

A polikarbonátot – kiváló optikai tulajdonságai miatt – számos területen (például világítástechnikában) hasznosítják. Fényáteresztést növelő szol-gél-bevonatokat polikarbonát-hordozón is előállíthatunk mártásos eljárással. A pórusos bevonatok időbeli zsugorodása a fényáteresztés növekedés romlását vonja maga után. Polikarbonát-hordozót alkalmazva a minták kondicionálása csak a polikarbonát üvegesedési hőmérsékleténél (145-150 °C) kisebb hőmérsékleten valósítható meg, ezért a nem megfelelően „kikeményített” vázszerkezet még kevésbé tud ellenállni az alapvetően koloid-öregedési (zsugorodási) folyamatnak. Kutatócsoportunk polikarbonát-hordozón pórusos szilikabevonatokot állított elő micellás templátok alkalmazásával. A mindössze 120 °C-os (13 órás) kondicionálás révén előállított bevonatok (koloid) szerkezetét ammóniás gőztérben való vázerősítő kezeléssel erősítettük. A pórusokban levő micellákat pedig oldószeres extrakcióval távolítottuk el a mintákból<sup>11-15</sup>. Az ammónia – katalizálva a lehetséges polikondenzációs folyamatokat – teljesebbé teszi a vázszerkezet kialakulását, azaz stabilizálhatja a bevonat szerkezetét<sup>16</sup>. Az így előállított mintákat környezeti hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson tároltuk, és időközönként megvizsgáltuk fényáteresztésüket (6. ábra).





**6. Ábra.** Polikarbonát- (a) és üveghordozók (b) felhasználásával előállított, ammóniás gőztérben vázerősített minták fényáteresztése egy és 500 nap után. Összehasonlítás céljából feltüntetjük a vázerősítés nélkül előállított minták 1 és 500 nap után meghatározott fényáteresztését is. A bevonat nélküli hordozó fényáteresztését a folytonos görbe demonstrálja. A pórusos szilikabevonatok előállításához Pluronic-típusú felületaktív anyagot használtunk.

Látható, hogy az ammóniás gőztérben öregített minták maximális transzmittanciája 98,5% polikarbonáton, mely a tárolási időben (mintegy 500 nap után) gyakorlatilag állandónak bizonyult (98,3%). Ezzel szemben a vázerősítés nélkül előállított minták fényáteresztése számottevő csökkenést mutat, a zsugorodás gyakorlatilag kompakt szilikabevonatok kialakulásához vezet. A 2. táblázatban szilíciumhordozón mártásos technikával előállított mezopórusos szilikabevonatok időbeli vizsgálatának ellipszo-poroziméterrel kapott adatai láthatók (rétegvastagság, törésmutató, porozitás és átlagos pórusugár).

**2. Táblázat.** Szilíciumhordozón mártásos technikával előállított mezopórusos szilikabevonatok időbeli vizsgálatának ellipszo-poroziméterrel kapott adatainak változása az előállítást követő két hónapban: rétegvastagság (d), törésmutató (n), porozitás (P) és átlagos pórusugár adszorpciós (adsz) és deszorpciós (desz) vizsgálatokból. A Pluronic 10300 pórusképző anyaggal előállított bevonatokat 8 cm/min húzási sebességgel képeztük, majd szárítás után 480 °C-on kondicionáltuk. Az ellipszo-porozimetriai vizsgálatokat toluolgőzzel szobahőmérsékleten végezték.

Tárolási idő	d (nm)	n/632.8 nm-nél (-)	P (%)	Pórusugár (adsz) (nm)	Pórusugár (desz) (nm)
10 nap	172 ± 2	1,2189 ± 0,0015	49,3 ± 0,4	2,4 ± 0,0	1,9 ± 0,0
22 nap	168 ± 5	1,2265 ± 0,0021	47,4 ± 0,6	2,5 ± 0,1	1,9 ± 0,0
24 nap	173 ± 5	1,2270 ± 0,0028	47,5 ± 0,5	2,5 ± 0,0	1,9 ± 0,0
29 nap	167 ± 3	1,2290 ± 0,0042	46,9 ± 0,7	2,4 ± 0,1	1,9 ± 0,0
36 nap	166 ± 14	1,2330 ± 0,0071	46,2 ± 1,7	2,4 ± 0,0	1,8 ± 0,1
43 nap	167 ± 5	1,2335 ± 0,0078	46,3 ± 1,7	2,3 ± 0,0	1,8 ± 0,0
56 nap	169 ± 8	1,2420 ± 0,0099	44,6 ± 2,2	2,3 ± 0,0	1,8 ± 0,0

### 2.2.3. Transzparens, korrózióvédő bevonatok kialakítása cinkhordozón

Fémek korrózióvédő bevonatainak kialakításakor esztétikai szempontok is szerepet játszanak<sup>17,18</sup>. Ezért van jelentősége átlátszó bevonatok fejlesztésének, melyek nem fedik el a bevonandó fém színét, vagy éppen előnyösen módosítják azt<sup>12</sup>. A korrózióvédő hatás kapcsolatban van a bevonatok permeabilitásával. A kismolekulák és ionok számára nem átjárható bevonatok jó korrózióvédő hatást fejtenek ki. A permeabilitás tanulmányozása céljából kompakt és mezopórusos, egy- és többrétegű szilikabevonatokat alakítottunk ki cinklemezekre<sup>12,19,20</sup> mártásos szol-gél technikával. A többrétegű bevonatokat a szilárd hordozók ismételt mártásával állítottuk elő. A minták optikai jellemzésére üveghordozók felületén is képeztünk rétegeket, melyeket közel azonos körülmények között állítottunk elő, mint cinkhordozókon. A mintákról felvett transzmittancia spektrumok elemzésével meghatároztuk a vékonyrétegek vastagságát és effektív törésmutatóját (3. táblázat). Megfigyelhető, hogy Pluronic-típusú templát alkalmazásával (P-jelzésű minták) körülbelül 10-15%-kal nagyobb porozitást értünk el, mint CTAB-val (C-jelzésű minták).

A cinkhordozón kialakított egy- és többrétegű, kompakt és mezopórusos bevonatok permeabilitásának és korróziógátló hatásának jellemzésére elektrokémiai vizsgálatokat végeztünk. A cinkhordozó és a különböző típusú szilikabevonatokkal ellátott cinkfelületek Tafel polarizációs görbéinek elemzésével meghatározott korróziós áramsűrűség, korróziós potenciál és az előbbi alapján számított korróziós inhibitor hatásfok értékeket a 4. táblázat mutatja. A kialakított minták mindegyike korrózióvédő hatást mutat, a korróziós áramsűrűség értékek ( $i_{kor}$ ) jelentős mértékben csökkentek a cinkhordozón mért értékekhez képest. Kompakt szilikabevonatok esetén megfigyelhető az inhibitor-hatásfok (I) növekedése a rétegvastagság növekedésével.

**3. Táblázat.** Különböző típusú szilikabevonatok UV-Vis transzmittancia spektrumok alapján, illesztéssel meghatározott rétegvastagsága (d) és effektív törésmutatója (n), valamint azok Lorentz-Lorenz összefüggéssel becsült porozitásértékei (P). A pórusos minták előállításához CTAB-t (C-jelzésű minták), illetve Pluronic 10300-at (P-jelzésű minták) használtunk.

Minta jele	d (nm)	n/632.8 nm-nél (-)	P (%)
Kétrétegű, kompakt	177 ± 8	1,460 ± 0,007	-
Négyrétegű, kompakt	354 ± 12	1,457 ± 0,006	-
Egyrétegű C	127 ± 2	1,358 ± 0,019	20 ± 3
Kétrétegű C	217 ± 2	1,354 ± 0,001	21 ± 0,5
Egyrétegű P	141 ± 2	1,285 ± 0,002	35 ± 0,5
Kétrétegű P	256 ± 1	1,308 ± 0,002	30 ± 0,5

A pórusos bevonatok korrózióvédő hatása a kompakt bevonatokéhoz hasonló, egyes esetekben korróziós inhibitor-hatásfokuk meghaladja a hasonló vastagságú kompakt bevonatokat (vö. az egyrétegű C és P, valamint a kétrétegű kompakt mintákat). A pórusos bevonatok védőhatása valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a

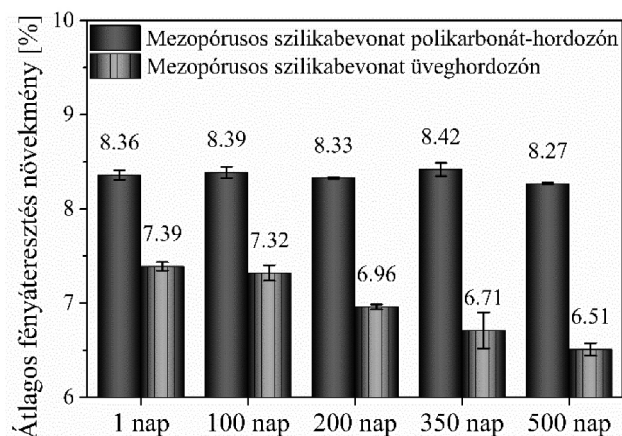
bevonatok pórusrendszere a hordozó oldalán zárt pórusokat tartalmaz, azaz a rétegeképítés során keletkező micellák nem képesek a mátrixanyag vékony rétegét leszorítani a hordozó felületéről, de egyéb, a továbbiakban vizsgálandó hatások sem kizártak (pl. a bevonatok fedőképességében mutatkozó különbségek). Még eredményesebb korróziógátló hatás érhető el a bevonatok felületi hidrofobizálásával, azonban ez a fényáteresztő hatás megváltozását eredményezheti.<sup>12,20,21</sup>

**4. Táblázat.** A korróziós folyamat Tafel-görbék alapján meghatározott kinetikai paraméterei ( $i_{\text{korr}}$  = korróziós áramsűrűség,  $E_{\text{korr}}$  = korróziós potenciál) és a korróziós áramsűrűség-értékek felhasználásával számított korróziós inhibitor-hatásfok (I) értékek.

Minta jele	$i_{\text{korr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{korr}}$ (V)	I (%)
Zn	$12,15 \pm 0,912$	-0,996	-
Kétrétegű, kompakt	$6,427 \pm 0,993$	-0,859	$47,10 \pm 3,91$
Négyrétegű, kompakt	$1,650 \pm 0,220$	-0,896	$86,42 \pm 0,74$
Egyrétegű C	$2,760 \pm 0,872$	-0,924	$77,28 \pm 5,09$
Kétrétegű C	$3,020 \pm 0,902$	-0,864	$75,14 \pm 5,17$
Egyrétegű P	$3,832 \pm 0,712$	-0,948	$68,46 \pm 3,25$
Kétrétegű P	$6,107 \pm 0,608$	-0,915	$49,74 \pm 1,14$

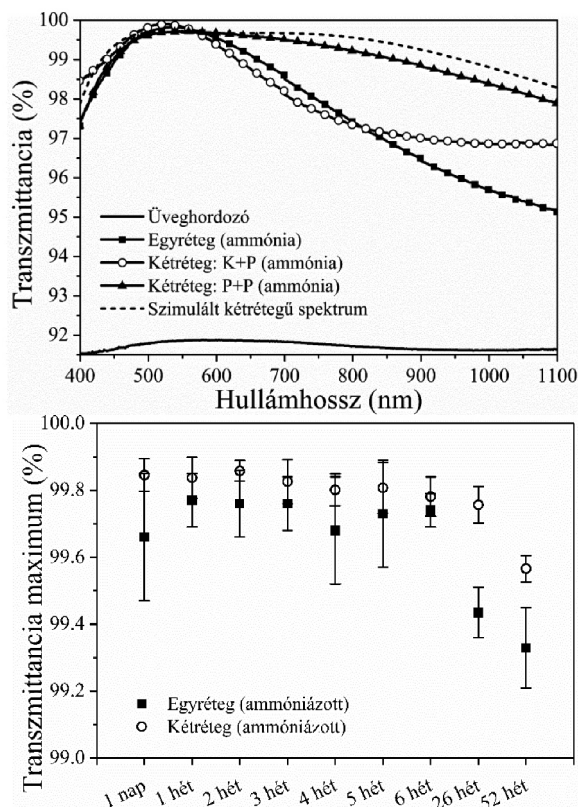
#### 2.2.4. Védőbevonatok üveghordozón: a fényáteresztés stabilizálása és kiszélesítése

Polikarbonát- és üvegfelületeken (mikroszkóp tárgylemez) ugyanolyan körülmények között állítottunk elő fényáteresztést növelő pórusos szilikabevonatokat. Az átlagos fényáteresztés növekményt 410 és 780 nm hullámhossz tartomány között időben tanulmányoztuk, aminek eredményeit a 7. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy az üveghordozón kialakított bevonatok fényáteresztést növelő hatása viszonylag rövid tárolási idő után (60 nap) csökken, szemben a polikarbonáton létesített bevonatokkal, melyek fényáteresztése a kísérleti hibán belül állandó a készítést követő 16 hónap elteltével is. Ennek hátterében az üvegben végbemenő kémiai folyamatok állnak. Alkáli és alkáliföldfémeket tartalmazó üvegek felületi rétegének összetétele ugyanis időben változik, mert a fémek ionjai a tömbfázisból az üveg felületi rétegébe migrálnak.<sup>22</sup> A bevonatok öregedése főleg  $\text{Na}^+$  és  $\text{Ca}^{2+}$  ionok határrétegbeli felhalmozódása miatt következik be, mert így ezek az ionok behatolhatnak a bevonatba is, aminek következtében üveghordozón kialakított, pórusos bevonatok fényáteresztése tárolás közben jelentősen csökken (7. ábra). A Na-ionok migrációja gyorsabb, de a végeredmény ugyanaz: a levegő  $\text{CO}_2$ -tartalma miatt a pórusokat kitöltő karbonátok keletkeznek, ami a bevonat effektív törésmutatójának növekedése következtében csökkenő fényáteresztéshez vezet (l. az 1-es és 2-es összefüggést).



**7. Ábra.** Üveg- és polikarbonát felületeken kialakított, ammóniás gőztérben öregített, pórusos bevonatok átlagos fényáteresztés növekményének változása a tárolási idő alatt.

Az irodalomban széles körben alkalmaznak két- vagy többrétegű bevonatokat a transzmittancia spektrum kiszélesítése céljából (*broadband anti-reflection coatings*). Jelenlegi kutató-fejlesztő munkánk egyik fontos célkitűzése, hogy üvegen olyan kétrétegű szol-gél bevonatokat állítsunk elő mártásos technikával, amelyek egyrészt kiszélesítik a fényáteresztés-növekedés hullámhossztartományát, másrészt időben állandóbb fényáteresztést biztosítanak a pórusos rétegbe történő fémionok migrációjának gátlása révén. Üveghordozóra először egy kb. 200 nm vastag, kompakt szilika védőbevonatot vittünk fel, melyet ammóniás gőztérben vázerősítettünk, majd 480°C-on kondicionáltunk. Ezt mezopórusos szilikabevonattal borítottuk, és az előzőekben leírt módon kezeltük. A keletkező kettősréteg vastagsága mintegy 310 nm. A bevonatok vastagságát és törésmutatóját a 8. ábrán látható transzmittancia spektrum analízisével határoztuk meg (5. táblázat). A 8a. ábrán látható az ideális fényáteresztés-növekedést biztosító kétrétegű minta szimulált spektruma is, és az 5. táblázatban feltüntettük a szimulált minta rétegeinek vastagságát és törésmutatóját. Összehasonlítás céljából ábrázoltuk az ugyanolyan körülmények között előállított egyrétegű pórusos bevonattal ellátott mikroszkóptárgylemez fényáteresztését is a 8a. ábrán. Látható, hogy az optimális fényáteresztést még nem érték el, de a kétrétegű minta fényáteresztés-növelő hatása jelentősen nagyobb, mint az egyrétegű bevonaté. A kompakt bevonat fényáteresztést stabilizáló hatásának vizsgálata még folyamatban van, de a kezdeti eredmények mindenképpen stabilitásnövelésről tanúskodnak (8b. ábra). A fényáteresztés maximumának csökkenése a kettősréteg esetén 0,27, míg az egyrétegű bevonat esetén ennél jelenősen nagyobb, 0,44 egy év alatt.



**8. Ábra.** a) Egy- és kétrétegű szilika szol-gél bevonatok szimulált és kísérletileg meghatározott transzmittancia spektrumai üveghordozón (mikroszkóp tárgylemez, Menzel-Glaser). A szilárd hordozó felőli bevonat közel kompakt, míg a levegő felőli bevonat mezopórusos. Pórusképző anyag: CTAB, Pluronic 123 és Pluronic 1050. Húzási sebességeket l. a 4. táblázatban. b) Közel kompakt szilikarétegből (védőréteg) és mezopórusos rétegből felépülő kétréteg maximális fényáteresztésének változása az időben. Összehasonlítás céljából feltüntetjük az egyrétegű (védőréteg nélküli) bevonat maximális fényáteresztésének változását is. A bevonatokat mindkét esetben ammóniás atmoszférában vázerosítottuk.

**5. Táblázat.** A 7a. és b. ábrán bemutatott (valós és szimulált) egy-kétrétegű minták jellemző adatai: rétegvastagság ( $d$ ) és törésmutató ( $n$ ). A szilárd hordozóval érintkező réteg („alsó”) közel kompakt, a levegő felőli réteg („felső”) pedig mezopórusos.

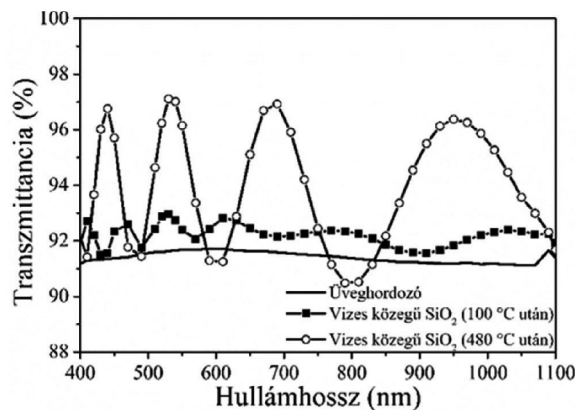
Minta	d (nm)		n/632.8 nm-nél (-)	
	Alsó réteg	Felső réteg	Alsó réteg	Felső réteg
Egyréteg (ammónia):				
pórusos (Pluronic 10500), 1,5 cm/min	102 ± 0		1.2667 ± 0.0041	
Kétréteg (ammónia):				
Alsó, kompakt, 6 cm/min;	195	108	1,4587 ±	1,1892 ±
Felső, pórusos (Pluronic 123) 2 cm/min	± 3	± 1	0,002	0,0077
Kétréteg (ammónia):				
Alsó, pórusos (CTAB), 6 cm/min;	101	120	1,4440 ±	1,2258 ±
Felső, pórusos (Pluronic 10500) 1,5 cm/min	± 1	± 1	0,0033	0,0046
Szimulált kétrétegű spektrum	100	120	1,430	1,210

## 2.3. Szol-gél bevonatok – zöldkémiai vonatkozások

Szol-gél folyamatokban a kiindulási reagensek vízzel való reakciója (hidrolízis) nemvizes és vizes közegben is végbemehet. A vizes közegek alkalmazása környezetvédelmi szempontból kívánatos, de számos esetben nehézséget jelent, hogy a kiindulási reagensek (pl. tetraetilortoszilikát) vízben nem oldódnak, így a prekursor szolok csak csekély mennyiségű vizet tartalmazó alkoholokban (pl. etanol, izopropanol) állíthatók elő. A vizes közegű szol-gél eljárások szintézisútja jelenleg nem teljesen felderített. Ezért a vizes közegű prekursor szolokból kiinduló bevonatképzési eljárások egyre inkább az érdeklődés középpontjába kerülnek. Csoportunk vizes közegű szilika és alumínium-oxid prekursor szolokat állított elő, és tanulmányozta a mártásos technikával előállított bevonatok fényáteresztő tulajdonságait<sup>23,24</sup>. A következő részben ezzel kapcsolatos eredményeinkről lesz szó.

### 2.3.1. Pórusos szilikabevonatok vizes közegű prekursor szolokból

Tetraetilortoszilikátot viszonylag kevés vízzel, savas körülmények között állandó kevertetés mellett reagáltatunk, majd a kevertetést fenntartva pórusképző anyagot (CTAB, egyben a kétfázisú rendszer stabilizátora) adunk a rendszerhez<sup>25</sup>. Ennek eredményeképpen víztiszta, de a Tyndall-jelenséget mutató, stabil kolloidrendszer keletkezik<sup>24</sup>. A prekursor szolból mártásos technikával előállított bevonat transzmittancia spektruma, valamint a spektrum analíziséből nyert paraméterek (maximális transzmittancia, rétegvastagság, törésmutató és porozitás) a 9. ábrán, ill. a 6. táblázatban láthatók.



**9. Ábra.** Vizes közegű szilika prekursor szolokból mártással létesített bevonatok transzmittancia spektruma (réteghúzás sebesség: 3 cm/min).

A minták fényáteresztését a templatanyag eltávolítása előtt (100 °C-os hőkezelés után) és azt követően is meghatároztuk (480 °C-os hőkezelés után). A spektrumokban másod- és harmadrendű maximumok is megjelennek, ami a bevonatok számottevő vastagságára utal. Habár a templat eltávolításával a fényáteresztés növekszik, a pórusos bevonat fényáteresztése csak kismértékben haladja meg a kompakt szilikabevonatokét (vö. 5. ábra).



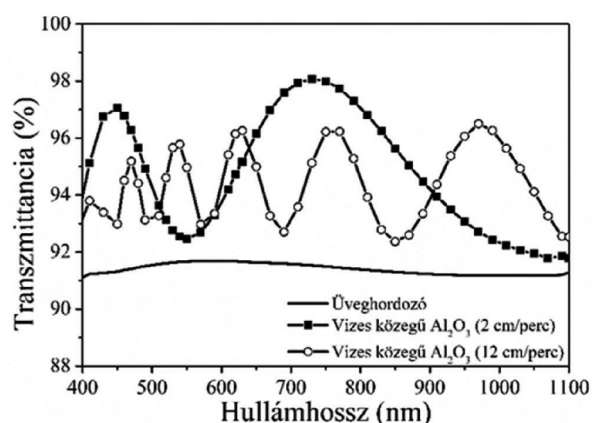
**6. Táblázat.** A 8. ábrán feltüntetett minták transzmittancia spektrumainak optikai elemzéséből nyert adatok: maximális fényáteresztés nagysága és helye ( $T_{\max}$ /hullámhossz), törésmutató ( $n$ ), rétegvastagság ( $d$ ) és porozitás ( $P$ ) 100 °C-os és 480 °C-os hőkezelést követően. A réteghúzás sebessége 3 cm/min.

Hőkezelés	$T_{\max}$ /hullámhossz (%/nm)	$n/632.8$ nm-nél (-)	$d$ (nm)	$P$ (%)
100 °C	92,99/528	1,493	1318	-
480 °C	97,18/535	1,386	868	14,5

A vizes szolokból húzott bevonatok vastagsága jelentősen nagyobb, mint a hasonló körülmények között, de alkoholos közegű szolokból (vö. 1. táblázat, 4 cm/min) előállított mintáké. Ez feltehetően a vizes közegű koloid rendszer viszonylag nagy viszkozitásának tulajdonítható. Ezek a vastag bevonatok, a szakaszos fényáteresztésük miatt speciális optikai alkalmazásokra ugyan alkalmasak lehetnek (a minták által mutatott interferenciaszíneik esztétikai élményt is nyújthatnak), de nem képesek a fényáteresztést a teljes látható tartományban egyöntetűen megnövelni. Reményeink szerint azonban kolloidkémiai eszközökkel befolyásolhatjuk a prekursor szolok tulajdonságait, így a belőlük előállítható bevonatok viselkedésének szabályozása is lehetővé válik.

### 2.3.2. Pórusos alumínium-oxid bevonatok vizes közegű prekursor szolokból

Vékony alumínium-oxid bevonatok számos (pl. optikai és szenzorikai) területen nyerhetnek alkalmazást. Irodalmi receptúra továbbfejlesztésével<sup>26</sup> vizes közegű prekursor szolokból alakítottunk ki pórusos  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  bevonatokat üveghordozókon. A mártásos technikával előállított bevonatok transzmittancia spektruma, valamint a spektrum analíziséből nyert paraméterek (maximális transzmittancia, rétegvastagság, törésmutató és porozitás) a 10. ábrán, ill. a 7. táblázatban láthatók.



**10. Ábra.** Vizes közegű alumínium-oxid prekursor szolokból mártással létesített bevonatok és az üveghordozó transzmittancia spektruma. A réteghúzás sebessége 2 és 12 cm/min.

**7. Táblázat.** A 10. ábrán feltüntetett minták transzmittancia spektrumainak optikai elemzéséből nyert adatok: maximális fényáteresztés nagysága és helye ( $T_{\max}$ /hullámhossz), törésmutató ( $n$ ), rétegvastagság ( $d$ ) és porozitás ( $P$ ) különböző réteghúzási sebességek (2 és 12 cm/min) esetén.

Réteghúzás sebessége	$T_{\max}$ /hullámhossz (%/nm)	$n/632.8$ nm- nél (-)	$d$ (nm)	$P$ (%)
2 cm/min	95,86/356	1,353	407	21,1
12 cm/min	97,10/446	1,378	1223	16,1

Megfigyelhető, hogy a bevonatok az alumínium-oxid viszonylag nagy törésmutatójának ellenére (1,75-1,80)<sup>27</sup> növelik az üveghordozó fényáteresztését, bár a növekedés – a bevonatok vastagsága miatt megjelenő transzmittancia extrémumok miatt – nem egyenletes (10. ábra). A nagyobb sebességgel (12 cm/min) húzott bevonat vastagsága mintegy 1200 nm (7. táblázat). A szol-gél folyamatokban előállított alumínium-oxid bevonatok általában üreges szerkezetűek, ami annak tulajdonítható, hogy a prekursor szolok alumínium-oxid szemcséket tartalmaznak. Számos esetben (pl. védőbevonatok kialakítása érdekében) a fejlesztő munka arra irányul, hogy tömörebb bevonatokat állítsanak elő. Ehhez védőkoloidokat (pl. polivinilpirrolidon) alkalmaznak, hogy gátolják a szemcsék növekedését a szolok készítése során<sup>28</sup>. Ezt a célt szem előtt tartva olyan eljárást fejlesztettünk ki<sup>29</sup>, aminek révén kompakt fénycsövek belső felülete kompakt (tömör szerkezetű) alumínium-oxid bevonattal borítható, mely gátolja a Hg „szökését” a belső gáztérből, és egyben a fénykibocsátást is növeli. Csövek és kapillárisok belső felületei egy a közlekedőedény-elv alapján működő („*slip casting*”) technikával vonhatók be kívánt vastagságú rétegekkel.

### 3. Összefoglalás

Közleményünkben a BME Kolloidkémiai Csoportjának amorf szilícium-dioxid (szilika) és alumínium-oxid bevonatokkal kapcsolatos kutató-fejlesztő munkáját ismertetjük. A fényáteresztő bevonatok kolloidkémiai (LB- és szol-gél technikával való) előállításáról, jellemzéséről és felhasználásáról készült beszámolóban nemcsak az utóbbi évek eredményei, hanem eddig nem publikáltak is megjelennek. A legfontosabb eredményeket pontokba szedve foglaljuk össze:

1. Megmutattuk, hogy a szol-gél eljárás alapuló mártásos technikával létesített szilikabevonatokkal legalább olyan mértékű fényáteresztés-növelés érhető el üvegen, mint a Langmuir–Blodgett-technika alkalmazásával (99-100%), és a maximális fényáteresztés tartománya viszonylag egyszerűen szabályozható a réteghúzási sebességgel.

2. Speciális szol-gél eljárást fejlesztettünk fényáteresztést növelő, mezopórusos szilikabevonatok előállítására kereskedelmi minőségű polikarbonát hordozókon. A bevonatok kondicionálását csak 120 °C-on végezzük, ezért a pórusképző felületaktív anyagokat extrahálással távolítjuk el. A fényáteresztés időbeli állandóságát a minták ammónia gőzterű öregítésével biztosítjuk. A viszonylag vékony (100-120 nm) bevonatok legalább 500 napig megőrzik maximális fényáteresztésüket (> 98%).

3. A mártási eljárás ismétlésével (különböző prekursor szolokból kiindulva) olyan kétrétegű szilikabevonatokat fejlesztünk üveghordozókon, amelyek képesek a maximális fényáteresztés tartományának kiszélesítésére (*broadband anti-reflection*), és védelmet biztosítanak az üvegből kimigráló  $\text{Na}^+$  és  $\text{Ca}^{2+}$  ionok fényáteresztést csökkentő hatásával szemben.

4. Többrétegű szol-gél szilikabevonatokat fejlesztettünk mártásos technikával korrózióvédő alkalmazások céljából, valamint, hogy jellemezzük a bevonatok permeabilitását. Úgy találtuk, hogy a Zn-hordozón kialakított bevonatok közül a mezopórusos rétegek legalább olyan jól teljesítettek, mint a tömör szerkezetűek. Ebben szerepet játszhat az, hogy a pórusok a hordozó felőli oldalon zártak, illetve, hogy a pórusos bevonatok prekursor szolja nagyobb fedőképességet biztosít az érdes Zn felületén.

5. Környezetvédelmi szempontokat szem előtt tartva számos kísérletet végeztünk vizes közegű prekursor szolokból kiinduló szol-gél bevonatok fejlesztése céljából. Az üvegfelületen előállított szilika, valamint alumínium-oxid bevonatok vastagsága jelentősen meghaladja az alkoholos közegből kialakított bevonatokét, ezért a fényáteresztés növekedése nem egyenletes a látható tartományban (a magasabb rendű interferencia-maximumok megjelenése miatt). Ennek előnyei is vannak azonban. Megmutattuk, hogy viszonylag vastag (ca. 1000 nm), megfelelő porozitású alumínium-oxid bevonatok – kompakt fénycsövek belső felületén alkalmazva – képesek a Hg szökésének gátlására, azaz a kompakt fénycső élettartamának növelésére.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok, eszközök és módszerek

A szintézishez a prekursor szolokat etanolos (Reanal, >99,7%), 2-propanolos (Reanal, >99,7%) és vizes (MilliQ 18.2 M $\Omega$ ·cm, Millipore Simplicity 185) közegben állítottuk elő. A Stöber-szilikarészecskéket, valamint a szilika prekursor szolokat tetraetoxi-szilánból (TEOS, Reanal, >99%), míg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prekursor szolokat alumínium-triizopropoxidból (AIP, Sigma-Aldrich, >98%) készítettük. A bázikus katalízishez 2 M-os vizes ammóniaoldatot ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Reanal, 25%), a savas katalízishez pedig 0,1 M-os vizes sósav oldatot (HCl, Carlo Erba, 37%, purum p.a), valamint 65%-os salétromsavat ( $\text{HNO}_3$ , Carlo Erba, 65%) használtunk. A pórusok kialakításához Pluronic PE10300, Pluronic PE10500, Pluronic P123 (BASF reagens), és hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB, Reanal) felületaktív anyagot adtunk. Minden esetben MilliQ vizet használtunk. A bevonatokat mikroszkóp tárgylemezen (76×26×1 mm, Thermo Scientific, Menzel Gläser), polikarbonát-hordozón (PC, 50×25×2,1 mm, LEXAN<sup>TM</sup>, XL102UV), cinklemezen (76×26×0,65 mm, Bronzker Bt.) és szilíciumhordozón (40×30×0,5 mm, Siegert Wafer) alakítottuk ki. A mártásos eljárás során réteghúzó készüléket (Plósz Mérnökiroda Kft., Magyarország) alkalmaztunk. Előzetesen a szilárd hordozókat megtisztítottuk<sup>11,19</sup>. A minták fényáteresztését UV-Vis spektrofotométerrel mértük normál beesési szögűen. A spektrumokból maximális

fényáteresztést, vékonyrétegoptikai modellek illesztésével törésmutatót és rétegvastagságot, a Lorentz-Lorenz összefüggéssel porozitást határoztunk meg<sup>30-32</sup>.

HR-TEM-es (nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia) vizsgálatokkal a szilíciumhordozóra felvitt pórusos szilikabevonatok pórusszerkezetét és rétegvastagságát tanulmányoztuk (300 kV, JEOL 3010 HRTEM). Ellipszo-porozimetriás vizsgálatokkal a szilíciumhordozóra felvitt pórusos szilikabevonatok rétegvastagságát, törésmutatóját (Cauchy modell), porozitását és pórusméreteloszlását határoztuk meg (Semilab, PS-2000). Az optikai vizsgálatokat általában 275 - 800 nm-es hullámhossz tartományban végeztük, míg a gőzadszorpciós izotermákat – toluollal – 300 K-en határoztuk meg.

### 4.2. Bevonatok előállítása

A szilárd hordozós szilika,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , valamint Langmuir-Blodgett-típusú bevonatok kialakításához különböző prekursor szolokat, illetve Stöber-szilikaszolokat állítottunk elő. A szolok szintézise szilícium- vagy alumínium-alkoxid prekursor vegyületek alkoholos vagy vizes közegű, sav- vagy báziskatalizált hidrolízisén és polikondenzációján alapul. Mezopórusos szol-gél bevonatok létesítéséhez a prekursor szolokban pórusképző anyagokat (cetiltrimetil-ammóniumbromid, Pluronic triblokk kopolimerek és polivinilpirrolidon) használtunk.

A szol-gél bevonatokat általában mártásos eljárással vittük fel üveg, polikarbonát, szilícium és cinklapok felületére. Az LB-típusú filmeket üveghordozón alakítottuk ki Wilhelmy-filmmérlegben, a kombinált bevonatokat e két módszer egymást követő alkalmazásával hoztuk létre. A rétegeképzés során a hordozók mindkét oldalát bevontuk. Ezt követően a bevonatokat – a szubsztrátumtól, ill. a kísérleti megfontolásoktól függően különböző hőmérsékleten (100 °C, 120 °C, 300 °C, 410 °C, 450 °C, 480 °C és 500 °C) kondicionáltuk. A kondicionálás időtartama nagyobb hőmérsékletű kezelés esetén jellemzően 1 óra, míg kis hőmérsékletű kezeléseknél 13 óra.

### 4.3. Bevonatok utókezelése

A megnövelt fényáteresztésű és időtálló szilikabevonatok kialakítása céljából a még micellaképző anyagot tartalmazó bevonatokat ammóniás gőztérben öregítettük. Ennek hatására a még lehetséges kémiai reakciók (hidrolízis és polikondenzáció) végbemennek, és a pórusos váz ellenállóbbá válik a zsugorodást előidéző kolloid-öregedési folyamatoknak.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Ábrahám Attilának, Deák Andrásnak, Deme Istvánnak, Hild Erzsébetnek, Inczedy Annának, Kabai Jánosnénak, Kun Dávidnak, Liana Muresannak, Nagy Norbertnek, Papp Dánielnek, Schneider Martinnak, Szabó Gabriellának és Varga Dániel Szilárdnak a kutatómunkához nyújtott segítségükért, támogatásukért.



Köszönetet illeti a BASF Hungária Kft.-t a Pluronic termékcsalád biztosításáért.

A kutatómunka a Román-Magyar kétoldalú együttműködés (TÉT-12-RO-1-2013-0011), az OTKA-NKTH CK 78629, valamint a „BME K+F+I stratégia” projektjének keretében készült, megvalósítását a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 program támogatta.

A közlemény elkészítését a Hungaro Lux Light Kft.-vel megvalósuló kutató-fejlesztő munka inspirálta (Horizon 2020, 683541 sz. projekt).

Albert Emőke publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

### Irodalomjegyzék

- Raut, H. K.; Ganesh, V. A.; Nair, A. S.; Ramakrishna, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (10), 3779–3804. <https://doi.org/10.1039/c1ee01297e>
- Ragesh, P.; Ganesh, V. A.; Nair, S. V.; Nair, A. S. *J. Mater. Chem.* **2014**, 2, 14773–14797. <https://doi.org/10.1039/C4TA02542C>
- Bazaka, K.; Jacob, M. V.; Chrzanowski, W.; Ostrikov, K. *RCS Adv.* **2015**, 5, 48739–48759. <https://doi.org/10.1039/C4RA17244B>
- Mahadik, D. B.; Lakshmi, R. V.; Barshilia, H. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, 140, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.023>
- Vasicek, A. *Optics of thin films*; North Holland Publishing Company: Amsterdam, 1960.
- Nagy, N.; Deák, A.; Hörvölgyi, Z.; Fried, M.; Agod, A.; Bársony, I. *Langmuir* **2006**, 22, 8416–8423. <https://doi.org/10.1021/la061259j>
- Ozin, G. A.; Arsenault, A.; Cademartiri, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*; Royal Society of Chemistry, London, 2008.
- Deák, A.; Székely, I.; Kálmán, E.; Keresztes, Z.; Kovács, A. L.; Hörvölgyi, Z. *Thin Solid Films* **2005**, 484, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.096>
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Boston, 1990.
- Grosso, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17033–17038. <https://doi.org/10.1039/c1jm12837j>
- Kócs, L.; Albert, E.; Tegze, B.; Kabai-Faix, M.; Major, C.; Szalai, A.; Basa, P.; Hörvölgyi, Z. *Period. Polytech. Eng.* **2018**, 62, 21–31. <https://doi.org/10.3311/PPch.10550>
- Albert, E.; Cotelan, N.; Nagy, N.; Sáfrán, G.; Szabó, G.; Muresan, L. M.; Hörvölgyi, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 206, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.021>
- Dabóczy, M.; Albert, E.; Agócs, E.; Kabai-Faix, M.; Hörvölgyi, Z. *Carbohydr. Polym.* **2016**, 136, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.025>
- Detrich, Á.; Hild, E.; Nagy, N.; Volentiru, E.; Hörvölgyi, Z. *Thin Solid Films* **2012**, 520, 2537–2544. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.161>
- Hörvölgyi, Z.; Kabai, J.; Albert, E.; Kócs, L.; Major, Cs. F.; Antireflection films and its use on a substrate. WO/2017/216592, 2017. (benyújtott szabadalom)
- Belleville, P. F.; Floch, H. G. *Sol-Gel Opt. III* **1994**, 2288, 25–32. <https://doi.org/10.1117/12.188957>
- Godzsák, M.; Acéllemezek színező tűzhorganyzása cink-mangán fémolvadékkal, Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Kerpely Antal Anyagtudományok- és Technológiák Doktori Iskola, 2017.
- Levai, G.; Godzsák, M.; Török, T. I.; Hakl, J.; Takáts, V.; Csik, A.; Vad, K.; Kaptay, G. *Metall. Mater. Trans. A* **2016**, 47 (7), 3580–3596. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3545-0>
- Volentiru, E.; Nyári, M.; Szabó, G.; Hörvölgyi, Z.; Muresan, L. M. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2013**, 58, 61–66. <https://doi.org/10.3311/PPch.7302>
- Albert, E. Mezopórusos szol-gél bevonatok: előállítás, jellemzés, alkalmazás, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2015.
- Albert, E.; Hörvölgyi, Z. *Magy. Kémiai Folyóirat* **2017**, 123 (3), 138–146. <https://doi.org/10.24100/MKF.2017.03.138>
- Helsch, G.; Radlein, E.; Frischat, G. H. *J. Non. Cryst. Solids* **2000**, 265 (1–2), 193–197. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00880-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00880-7)
- Kun, D. Porózus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bevonatok: előállítás és jellemzés, Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2010.
- Zámbó, D. Mezopórusos SiO<sub>2</sub> szol-gél bevonatok előállítása és jellemzése, Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2010.
- Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7941–7942. <https://doi.org/10.1021/ja00096a079>
- Chen, Y.-C.; Al, X.; Huang, C.-Z. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 77, 221–228. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00017-6)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> törésmutató <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Al2O3&page=Malitson-o> (hozzáférés Aug 8, 2017).
- Inczédy A. Alumínium-oxid bevonatok előállítása szol-gél eljárással, Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2012.
- Deme, I. K.; Budai, M.; Hörvölgyi, Z.; Kabai, J. M.; Fluorescent lamp of improved lumen maintenance and mercury consumption. US8629608 B2, 2011.
- Lorentz H. A. *The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat*; Leipzig: B.G. Teubner; New York: G.E. Stechert, 1916.
- Grigoriev, D.; Gorin, D.; Sukhorukov, G. B.; Yashchenok, A.; Maltseva, E.; Möhwald, H. *Langmuir* **2007**, 23 (24), 12388–12396. <https://doi.org/10.1021/la700963h>
- Mogilnikov, K. P.; Baklanov, M. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, 5 (12), F29–F31. <https://doi.org/10.1149/1.1517771>

## Colloid chemical approach to the preparation of nanostructured, transparent coatings

Coatings having visible light transparency are of great practical importance in many fields of application. Those are utilised in photovoltaic devices, for improving light transmittance (anti reflection, coatings), ensuring photocatalytic, water repellent and antibacterial properties of different substrates, and in any applications in which light transparency is a requirement.

Thin, nanostructural (colloid) coatings can increase the light transmittance of transparent substrates due to the light interference phenomenon. The transmittance is dictated by the refractive index and thickness of the coating provided if absorption and scattering of illuminating light does not happen.

Nanostructures can be prepared by two different ways: nanochemical and nanophysical. The nanochemical (bottom up) methods first synthesize the building blocks (colloid particles) of nanostructures from small molecules or ions from which the structures can be formed generally in self-organizing processes. Nanochemical methods - unlike nanophysical (top down) methods - are relatively cheap and precise enough, considering the requirements of applications. Among the nanochemical methods, the Langmuir-Blodgett (LB)-type and sol-gel methods are especially important in coating technology.

LB-type coatings can be made in film balances. The first step of preparation is spreading the solid particles from their volatile, non-aqueous dispersion onto the surface of an aqueous phase in a Langmuir trough. Prior to spreading a solid substrate (typically a plate) is immersed into the aqueous phase (perpendicular to the surface) which is at a certain compressional degree of the particulate film (Langmuir-type film) pulling out from the surface. As a result of this process a close-packed particulate monolayer is deposited onto the both sides of the plate (Langmuir-Blodgett technique, LB-type film). The thickness of the LB-type coating can be tailored by the particulate sizes and by repeating the depositing process.

The first step of fabricating sol-gel coatings is preparing the precursor sols by (controlled) hydrolysis and subsequent polycondensation of metal-salts or -alkoxides typically at room temperature. The aforementioned processes can be accelerated by basic or acidic catalysis. The resultant aqueous or non-aqueous sols contain metal-oxide microphases and/or inorganic linear polymers (e.g. polysiloxane chains). The precursor sols can be deposited onto solid supports by different techniques (dip-coating, spin-coating, slip casting, etc.). As a result of film formation, the dispersion phase will evaporate and reaching the gel point a three-dimensional network of colloid particles (lyogel) will form on the surface of solid substrates. After drying the lyogel coating, the final step is a heat treatment typically at 400-500 °C for a required time period (conditioning). The chemical processes will be completed during the conditioning which will result an adhering xerogel on the solid support. Deposition of layers is frequently carried out by dip coating technique. A solid support which previously was immersed into the precursor sol is pulling out at a suitable speed from the sol, by means of a liquid film forms on the support. The thickness of the final coating can conveniently be controlled by the withdrawal speed.

Mesoporous coatings can be obtained from precursor sols with and without additives. No additive is necessary if the precursor sol contains solid microphases. If oxide precursors are present as macromolecules, some micelle forming agent (templates) should be added to the precursor sol. Mesoporous silica

coatings, e.g., can be prepared in the presence of cationic surfactants (like cetyltrimethylammonium bromide) or triblock copolymers. These additives can form micelles during the film deposition which can be removed from the coating during the conditioning (typically < 500 °C) or solvent extraction. As a result of different treatments open porosity with pore sizes of 2-10 nm can be formed.

Langmuir-Blodgett-type and sol-gel silica coatings having significant visible light transmittance are in the focus of research interest of Centre for Colloid Chemistry at Budapest University of Technology and Economics. This study reports about the recent results related to the preparation, characterization and application of such coatings. The main statements can be summarized in the following points:

1. It was demonstrated, that the light transmittance of glass supported silica coatings prepared in a sol-gel process by dip-coating is nearly equivalent to the transmittance of Langmuir – Blodgett-type films of Stöber silica particles (99-100 %), and the region of the transmittance maximum can easily be controlled by the speed of layer deposition.
2. A special sol-gel procedure was developed to improve the transmittance of mesoporous silica coatings on commercial-grade polycarbonate substrates. The conditioning of the layers was carried out only at 120 °C, thus the pore-forming surfactants should have been removed by solvent extraction. Temporal stability of improved light transmittance was ensured by aging the samples in ammonia vapour. The relatively thin (100-120 nm) coatings kept their maximum transmittance (> 98%) for at least 500 days.
3. Silica coatings composed of a highly porous and a nearly compact layer were prepared by dip-coating the glass substrates consecutively in different precursor sols. The resulting double-layer coatings showed broadband antireflection properties. Additionally, the improved temporal optical stability of these films was also demonstrated. The nearly compact layer at the substrate presumably protects the mesoporous one against the accumulation of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions migrating out of the glass substrate.
4. Permeability of compact and mesoporous silica sol-gel coatings deposited onto Zn substrates were investigated by electrochemical method. By studying the polarisation (Tafel) curves it was concluded that the permeability of mesoporous coatings is comparable or even lower than that of compact ones. This can be explained by the appearance of closed pores from the substrate side and/or the better film forming properties of the precursor sols of porous layers on the zinc substrate.
5. Sol-gel coatings from aqueous precursor sols were prepared and investigated considering the requirements of environmental protection. The thickness of the investigated silica and aluminium-oxide coatings deposited onto glass substrates were found to be significantly higher (ca. 1000 nm) than their counterparts prepared from alcoholic media. Though the improvement of light transmittance is not uniform in the visible wavelength range for such thick layers (due to the appearance of higher-order interference extrema in the transmittance spectra), this can be beneficial for the protective properties: we reported about the development of relatively thick (ca. 1000 nm) aluminium-oxide coatings for “fluorescent lamp of improved lumen maintenance and mercury consumption”.